

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表平6-506060

第6部門第1区分

(43)公表日 平成6年(1994)7月7日

(51)Int.Cl.
G 0 1 N 27/27
27/26

識別記号 庁内整理番号

F I

3 8 1 A 7235-2 J
7235-2 J

G 0 1 N 27/46

A

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全 6 頁)

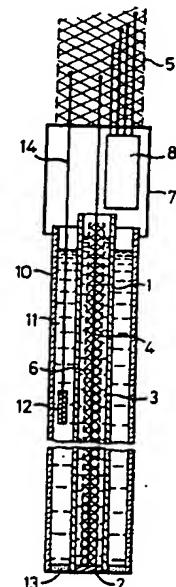
(21)出願番号 特願平4-506871
(86) (22)出願日 平成4年(1992)4月2日
(85)翻訳文提出日 平成5年(1993)10月4日
(86)国際出願番号 PCT/EP92/00769
(87)国際公開番号 WO92/17775
(87)国際公開日 平成4年(1992)10月15日
(31)優先権主張番号 9107036.7
(32)優先日 1991年4月4日
(33)優先権主張国 イギリス(GB)
(81)指定国 EP(AT, BE, CH, DE,
DK, ES, FR, GB, GR, IT, LU, MC, NL,
SE), AU, BR, CA, JP, US

(71)出願人 イーストマン・コダック・カンパニー
アメリカ合衆国ニューヨーク州14650, ロ
チェスター, ステート・ストリート 343
(72)発明者 エドワーズ, スティーヴン・ジョン
イギリス国ミドルセックス エイチエイ
5・4ティー・ティー, ピンナー, マーズワ
ース・アベニュー 56
(72)発明者 フッグル, グラハム・アンソニー
イギリス国ミドルセックス, ノース・ハロ
ー, ヘッドストーン・レーン 76
(74)代理人 弁理士 湯浅 恒三 (外6名)

(54)【発明の名称】 電極の調整

(57)【要約】

ペーハー(pH)メーターのような電気分析用検出装置は検出電極を有し、その検出電極は電解質中に置かれ、電圧が読み取られてペーハーのような電解質の性質が測定される。本発明は、調整の必要のない他の器具により電極組立体が一つの位置で調整され他の位置で使用され得るようにする。これは、他の位置で使用するために電極組立体の一部として保持されるメモリーを備える調整装置を設けることによって、達成される。本発明が適用され得る種々の電極組立体が記載される。



明細書

電極の調整

本発明は、複数のセンサプローブ電極を有する電気分析用検出器具、特に、電極の調整及び使用方法に関するもの。

電位差を利用して活性な電気化学物質を測定する場合、即ち、電解質（分析物）中の電極間の電圧を測定する場合、第一に、活性が既知の標準溶液、又は緩衝液中で器具を調整し、傾斜電圧及びオフセット電圧を求めて、その後の測定に利用することが必須である。これら電圧値は、測定器具の回路内でアナログ電位差計により保持するか、又は器具がデジタル式である場合は、記憶装置に記憶させる。調整後は、分離可能なインジケータ電極及び基準電極の何れかか、又は組み合わせた対の電極とした複数の測定電極をその器具から取り外して再調整せずに、多分、別の箇所にある別の器具に接続することは出来ない。

故に、本発明は、かかるセンサの調整及び測定を一箇所で又は1つの器具で行い、別の器具、又は別の箇所で使用することを許容するという課題に関するものである。

本発明は、更に、再調整を必要とするあらゆる型式のセンサに使用することの出来る装置を提供するという課題に関するものである。

電位差型電気化学センサを使用して測定した電圧は、主として、分析物に依存し、次のネルンスト（Nernst）の等式で求められることが公知である。

$$E(\text{測定}) = E(\text{インジケータ電極半セル}) - E(\text{基準})$$

ここで、

$$E(\text{インジケータ電極半セル}) = E^{\circ}(\text{半セル}) + (RT/nF) \cdot \ln(A_{\text{半}})$$

$$E(\text{半セル}) = E(\text{基準半セル}) + E(\text{結合部の電位})$$

$A_{\text{半}}$ は、種 A の活性度であり、希釈溶液中の A の濃度に略等しい。

通常の状況のとき、基準半セル及び結合部の電位は、数ミリボルト以上は予想不可能であり、異なる基準電極の間では著しく異なる可能性がある。濃度、又は $\ln(\text{濃度})$ で直接、器具による測定を行うためには、第一に、多くの標準溶液についてシステムを調整することにより、測定したミリボルトを換算することが必

要である。理論上のミリボルトと測定値との差がその特定のシステムのオフセット電圧である。この電圧は、電位差計を使用して、測定したミリボルトを理論値に戻し、又は、後で使用するためにマイクロプロセッサ及び記憶装置を使用して、デジタル式に測定器具に記憶させる。

完全なシステムにおいて、測定したミリボルトは、分析物の活性度の対数値に比例する。ネルンストの等式から、これは、次のようになるのが分かる。

$$(RT/nF) \cdot \ln(A_{\text{半}})$$

又は、

$$2.303 \cdot (RT/nF) \cdot \log(A_{\text{半}})$$

25°C の温度のとき、この値は、濃度の10単位（decade）の増加当たり 59.13mV である。

実際には、この理論上のファクタが得られることが殆どなく、それに代えて、標準溶液を測定して求めた調整データから経験上のファクタが計算される。このファクタは、標準溶液を測定するとき、入力回路の利得を設定して求め且つ後で使用し得るようにアナログ計器に記憶させる。マイクロプロセッサ器具において、これは、1つのファクタとして記憶装置に直接、記憶させる。このファクタは、システムの傾斜として規定され、パーセントで表示することができる。

上述のように、電位差を利用して活性な電気化学物質を測定するとき、第一に活性度が既知の標準溶液又は緩衝液中で調整し、傾斜電圧及びオフセット電圧を求めて、その後の測定に利用することが、必須である。

本発明によれば、調整データは、器具自体のより広い範囲ではなく、電極又は電極対の組立体と密接に物理的に関係する状態で調整装置に記憶させる。このことは、電極組立体及び調整装置は、器具から取り外して、離れた箇所に移動可能であることを意味する。新しい器具がこの情報を読み取り、再調整を必要とせずに、測定の準備が整う。

従って、本発明は、少なくとも一つの測定電極と、該電極と関係する記憶装置を有する調整装置と、を備える電気分析検出器具に接続される電極組立体を提供し、該記憶装置は、複数の検出器具と共に組立体を使用し得るようにするため、

調整データを記憶し得るように配慮される。

この解決策は、単一のインジケータ電極、及び基準電極の対を実験室内で又は清浄な箇所で調整することが出来、又、溶液の測定のため、緩衝液又は標準溶液が汚染される可能性のある工場環境に移動可能であることを、意味する。

本発明による組立体は、マイクロプロセッサ装置と共に、電極、又はプローブ又はホルダ組立体の何れかに密封された小型の記憶装置及び通信接続回路を備えることが望ましい。該電極対は、緩衝液又は標準溶液で通常の方法により調整することが出来、傾斜電圧及びオフセット電圧のような調整データは、直列の通信リンクを介して電極対内の記憶手段に記憶せざることが出来る。次に、この情報は、後で利用し得るようにするため、例えば、電池支援のRAM、EPROM又はEEPROMのような不揮発性記憶装置に記憶せざることが出来る。次に、電極の接続を外し、新たな箇所に移動して別の器具に接続することが出来る。この新たな器具は、この調整データを検索し、測定を行う準備が整うこととなる。

調整の時間、再調整前に利用可能な安全な時間に関するその他の情報、識別番号及び電極の型式を記憶せざることが出来る。

該記憶手段は、又、既存の電極システムの導線組立体内に便宜に組み込まれる。

又、電極のインピーダンスが大きく、又は測定器具が電極から非常に離れた箇所に設置される可能性がある場合は、記憶手段は、複数のラインドライバ（line drivers）、又は複数のインピーダンス変換器を備えることも出来る。

又、本発明による電極組立体は、可燃性溶剤が使用される箇所で、本質的に安全であるようにすることが出来る。次に、調整は、水浴及び関係する装置を安全に使用することの出来る通常の箇所で行うことが出来る。次に、電極組立体の測定器具への接続は、短絡ダイオード安全ｼｬｰﾝ断機（barrier）を介して行うことが望ましい。

以下に、添付図面を参照しつつ、一例としての本発明の幾つかの実施例について説明する。添付図面において、

第1図は、調整装置が取り付けられたインジケータ電極の概略図的な線図、

第2図は、調整装置が取り付けられた電極の組み合わせ対の概略図的な線図、

特表平6-506060 (3)

第3図は、センサと別個のコーン装置に調整装置が取り付けられたセンサプローブの概略図的な線図。

第4図は、導線内に調整装置が取り付けられた電極システムの概略図的な線図。

第5図は、調整装置のブロック回路図。

第6図a乃至第6図eは、本発明を具体化することの出来る各種の公知の電極の図である。

第1図には、調整装置を内蔵するインジケータ電極が示してある。円筒状のガラス容器1がその下端に電極薄膜2を支持し、電解質3を保持する。該薄膜2は、導電性導線4により、遮蔽した多数ストランドの出力導線5に接続されている。該導線4は、金属製遮蔽外殻6により遮蔽されている。これは、概略図で示してあるが、実際には、電解質3の内部ではなく、同心状のガラス内側壁と外側壁との間に配置することが出来る。

該ガラス容器1は、電極部立体の頂部で担体7により支持されており、該電極部立体は、容器1を支持すると共に、多心ケーブル5内に伸長する線を包み込む。又、該担体7は、その出力導線が多数ストランドケーブル5に接続された調整装置8を包み込む。

該電極は、調整対の電極の一部を形成する基準電極と共に使用される。基準電極における顕著な相違点は、電圧が発生される電極薄膜2ではなく、多孔質の壁がその下端に使用されており、そのため、該基準電極は、電極内の溶液から得られ、故に一定である電位に保持される。調整データは、インジケータ電極と関係する装置内に保持される一方、又、該調整は、基準電極内の変動をも考慮を入れる。故に、特定の基準電極は、常に、識別され且つ調整された同一のインジケータ電極と共に使用されなければならない。

第2図には、基本的に、囲繞する基準電極と組み合わされた、第1図に示した型式の測定電極から成る組み合わせ電極が示してある。

第1図の実施例と同一の構成要素は、同一の参照符号で表示し、これら構成要素は、略同一である。しかし、包み込むガラスジャケット10が測定電極を囲繞しており、これにより、環状の区画室内に基準溶液11のリザーバを形成する。

図示した型式の調整装置は、出力導線に、又は電極の担体ヘッドに容易に組み込むことが出来る。

このようにして、第6図a乃至第6図eには、本発明を適用することの出来る各種の電極が示してある。これら電極は、次の通りである。

第6図aは、金属製電極を示す。

第6図bは、被覆した金属製電極を示す。

第6図cは、イオン選択性電極を示す。

第6図dは、液体イオン交換イオン選択性電極を示す。

第6図eは、pH電極である。

これらの電極における構成要素は、次の通りである。

第6図a及び第6図bにおいて、符号51は純粋部を示し、符号52は本来の電極を示す一方、第6図bにおいて、符号53は検出被覆部分を示す。

第6図cに同じ固体状態のイオン選択性電極において、符号55は固体薄膜54の導電性接点を示す。

第6図dにおいて、液体鉄の交換イオン選択性電極57は内部の基準溶液56、符号58は内部の基準要素である一方、符号59はその全体に電圧を発生させるとの出来る検出薄膜である。

最後に、第6図eは、ガラス薄膜59を内蔵し、ガラス本体60から伸長する従来のpH電極を示し、該ガラス本体60は、内部の基準溶液62内に内部の基準要素61を収容する。

該基準溶液11内には、基準要素12があり、円形のジャケット10の下面は、多孔質の現状栓13で閉じられている。このように、基準要素は、基準溶液により決定される一定の電位に維持することが出来る。

このことは、検出要素2 (pHの測定用等のもの) の両側における液体間の差を検出するため、ガラス薄膜2がその薄膜に電位差を発生させることを許容する測定電極の場合と対照的である。次に、この基準要素12は、導線14を介して多数ストランドの出力ケーブル5に接続される。

第3図には、更に別の構成が図示されている。この構成において、測定電極20及び基準電極21 (略第1図に図示する形状のもの) が主たる担体7に接続する接続担体22内に設けられる。これら2つの電極20、21、及び接地端子23は、導体24により、プラグ及びソケット24を介して出力増幅器25、従って、器具 (図示せず) に給電する多数ストランドケーブル5に接続される。

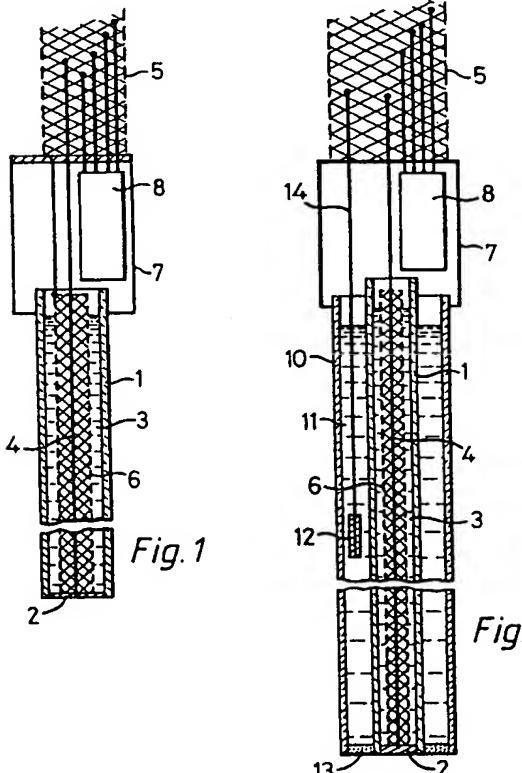
第4図には、本発明の更に別の形態が図示されており、ここで、組み合わせた電極31には、導体32により調整装置8を介して器具 (図示せず) に給電される。即ち、調整装置は電極を接続する導線内に組み込まれる。

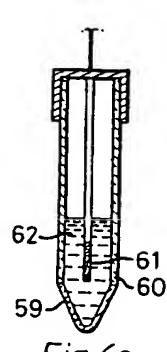
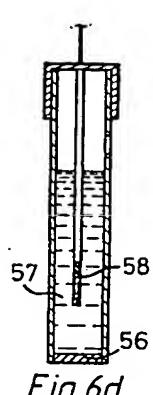
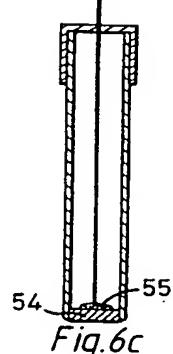
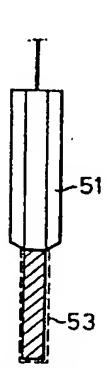
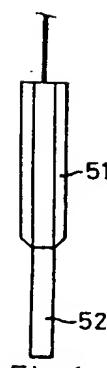
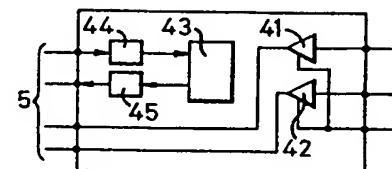
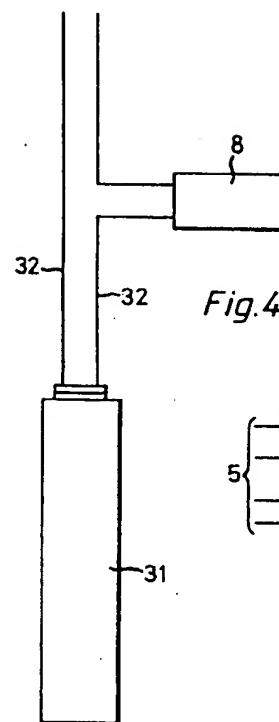
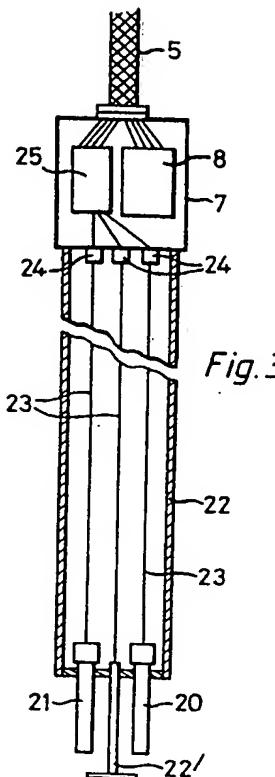
上記の実施例の各々において、該調整装置8は、常に一方又は双方の電極に固係しており、これにより、該又は各々の電極を該器具との接続を解除して別の箇所に移動したとき、該調整装置は、常に正確に調整されていることになる。

第5図には、特定の形態の調整装置の概略図が示してある。この調整装置はインピーダンスの大きい一对の作動増幅器41、42を備え、その作動増幅器は図面の右側にて入力導線を介してセンサから入力され、従って、第5図の左側で一对の出力導線に出力される。該調整装置は、又、直列線のドライブ44、45を介して多数ストランドケーブル5から給電されるカプセル型電池及び記憶装置43を備えるマイクロプロセッサを内蔵する。

このようにして、実際上、一对の電極を調整し、その調整結果を記憶装置43に記憶させ、その電極は、別の箇所でその他の器具に接続することにより利用可能となる。

本発明は、公知の測定電極の多数の形態に適用可能である。例えば、第5図に





補正書の翻訳文提出書
(特許法第184条の8)



平成 5年10月 4日

特許庁長官 麻生 渡殿

1. 特許出願の表示

PCT/EP92/00769

2. 発明の名称

電極の調整

3. 特許出願人

住 所 アメリカ合衆国ニューヨーク州14650, ロチェスター,

スティート・ストリート 343

名 称 イーストマン・コダック・カンパニー

4. 代理人

住 所 東京都千代田区大手町二丁目2番1号

新大手町ビル 208区

氏 名 (2770) 井理士 潤 浅 勝 三



5. 補正書の提出日

平成 5年 4月13日

6. 添付書類の目録

(1) 補正書の翻訳文

1通



特表平6-506060 (5)

実際には、この理論上のファクタが得られることが殆どなく、それに代えて、標準溶液を測定して求めた調整データから経線上のファクタが計算される。このファクタは、標準溶液を測定するとき、入力回路の利得を設定して求め且つ後で使用し得るようにアナログ計器に記憶させる。マイクロプロセッサ器具において、これは、1つのファクタとして記憶装置に直接、記憶させる。このファクタは、システムの傾斜として規定され、パーセントで表示することが出来る。

上述のように、電位差を利用して活性な電気化学物質を測定するとき、第一に活性度が既知の標準溶液又は緩衝液中で調整し、傾斜電圧及びオフセット電圧を求めて、その後の測定に利用し得るようにすることが、必須である。

既州特許第0.074,498号の明細書には、調整装置が調整データを含む記憶装置を備えているが、調整が離れた箇所で処理する段階を含み、従って、誤差が生ずる可能性があるシステムが、開示されている。

本発明によれば、調整データは、器具自体のより広い範囲ではなく、電極又は電極対の組立体と密接に物理的に関係する状態で調整装置に記憶され、調整装置は、調整を現場で行うことの出来る、それ自体のマイクロプロセッサを備えている。このことは、電極組立体及び調整装置は、器具から取り外されて、離れた箇所に移動可能であることを意味する。新たな器具がこの情報を読み取り且つ処理することが出来、再調整を必要とせずに、又、未知のパラメータの回路に沿って遠方の箇所にデータを送る必要なく、測定の準備が整う。

従って、本発明は、検出器具に接続される測定器具であって、調整を必要とする複数の測定センサを備え、記憶手段を含む調整装置（8）が該センサと緊密な関係に配置され、該記憶手段（43）が組立体を複数の検出器具と共に使用し得るようにするため、調整データを記憶させ得るように配置された測定器具にして、該調整装置が複数のセンサを現場で調整することを可能にするマイクロプロセッサを更に備えることを特徴とする測定器具を、提供するものである。

この解決策は、単一のインジケータ電極、及び基準電極対を実験室内で又は

清浄な箇所で調整することが出来、又、溶液の測定のため、緩衝液又は標準溶液が汚染される可能性のある工場現場に移動可能であることを、意味する。

本発明による組立体は、マイクロプロセッサ装置と共に、電極、又はプローブ又はホルダ組立体に密封された小型の記憶装置及び通信接続回路を備えることが望ましい。電極対は、緩衝液又は標準溶液で通常の方法により調整することが出来、傾斜電圧及びオフセット電圧のような調整データは、直列の通信リンクを介して電極対内の記憶手段に記憶させることが出来る。

請求の範囲

1. 検出器具に接続される測定器具であって、調整を必要とする複数の測定センサを備え、記憶手段を含む調整装置（8）が該センサと緊密な関係に配置され、該記憶手段（43）が組立体を複数の検出器具と共に使用し得るようにするため、調整データを記憶させ得るように配置された測定器具にして、該調整装置が複数のセンサを現場で調整することを可能にするマイクロプロセッサを更に備えることを特徴とする測定器具。
2. 請求の範囲第1項に記載の測定器具にして、前記複数のセンサが電気分析型の検出器具の複数の測定電極である測定器具。
3. 請求の範囲第2項に記載の測定器具にして、前記複数の測定電極がP.h電極である測定器具。
4. 請求の範囲第1項乃至第3項の何れかに記載の測定器具にして、前記センサが、坦克ハウジング（7）を備え、前記調整装置（8）が前記坦克ハウジング内に配置される測定器具。
5. 請求の範囲第1項乃至第4項の何れかに記載の測定器具にして、その一方がインジケータ電極であり、その他方が基準電極である一对の電極を備え、前記調整装置が前記インジケータ電極に関係付けられる測定器具。
6. 請求の範囲第5項に記載の測定器具にして、前記インジケータ電極及び基準電極が単一のユニットとして組み合わされる測定器具。
7. 請求の範囲第1項に記載の測定器具にして、前記調整装置が前記センサの出力導線内に支持される測定器具。
8. 請求の範囲第1項乃至第8項の何れかに記載した測定器具に使用される電極組立体。

国際特許報告		PCT/EP 92/00769
International Application No.		
I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (4d) General classification symbols apply, unless any ¹ Assigning to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC Int.Cl. 5 G01N27/416		
II. FIELDS SEARCHED Modern Documentation Search of Classification System Classification Period Int.Cl. 5 G01N		
Corresponding documents under the International Classification to the above field and documents are indicated in the Field 3 search of -----		
III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT* Category Class of Document, if any indicated, where appropriate, of the relevant passage ² Refer to Date No. ³		
Y DE, A, 3 323 040 (W. NICOLAI) 17 January 1985 see page 7, line 30 - page 8, line 18; figure 2 Y EP, A, 0 074 498 (W. MINOI) 23 March 1983 see page 4, line 21 - page 7, line 32; figure 2 A FR, A, 2 354 558 (J. BOEKE) 6 January 1978 see figure 1 A EP, A, D 142 226 (H. SCHWARTZ) 22 May 1985 see claims 1-8 A DE, A, 2 845 805 (F. WUESTHOFF) 26 April 1979 see figure 2	-----	
	1	
	1	
	1	
	1	
	1	
<small>* Special categories of cited documents: 1. Document relating to the state of the art which is not mentioned in the patent application but which may be of interest in the examination of the application. 2. Document not published or not filed before the international application date. 3. Document which may show details on priority claimed or which is of interest in the examination of the application. 4. Document relating to the same subject as the application but which is not filed before the international application date. 5. Document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed. 6. Document published after the international filing date but before the priority date and in the same field of technology as the application. 7. Document of potential relevance to the claimed invention which is not published or filed before the international application date. 8. Document of potential relevance to the claimed invention which is not published or filed before the international application date but which is mentioned with one or more documents which are cited in the application. 9. Document containing information which is not mentioned in the application. 10. Document which is not of the same general field as the application. -----</small>		
IV. CERTIFICATION Date of the Annual Examination of the International Search 04 AUGUST 1992 Date of Filing of the International Search Report 10.08.92 International Searching Authority EUROPEAN PATENT OFFICE Designation of Authorized Officer DUCHATELLIER M. <i>JP</i>		

PCT/EP/92/00769 (1) (1) (1) (1) (1) (1)

国際検査報告

EP 9200769
SA 58791

This extract from the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report.
The members are as recorded in the European Patent Office EPO file on
The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information. 04/08/92

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)		Publication date
DE-A-3323040	17-01-85	None		
EP-A-0074498	23-03-83	JP-A- 58050942 US-A- 4481804	25-03-83 13-11-84	
FR-A-2354558	06-01-78	US-A- 4132735 CA-A- 1076206 DE-A- 2725271 GB-A- 1586692 GB-A- 1586691 JP-A- 52151092 JP-B- 60013144 SE-B- 433008 SE-A- 7706585	09-01-79 04-80 22-07-77 25-03-81 25-01-81 15-12-77 05-04-85 30-04-84 11-12-77	
EP-A-0142226	22-05-85	US-A- 4473458 JP-A- 50071943	25-09-84 23-04-85	
DE-A-2845805	26-04-79	JP-A- 54059199 US-A- 4218746	12-05-79 19-08-80	

For more details about this invent see Official Journal of the European Patent Office, No. 11/92